

30 JUL 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

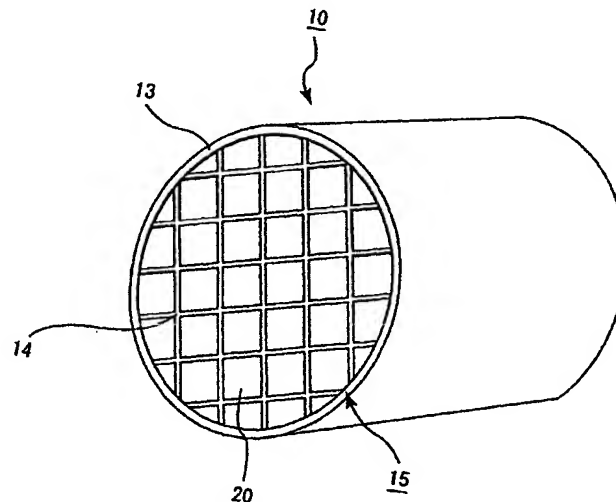
(10) 国際公開番号
WO 03/067042 A1

- (51) 国際特許分類⁷: F01N 3/02 (KUDO, Atsushi) [JP/JP]; 〒501-0695 岐阜県 揖斐郡 揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP). 国枝 雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒501-0695 岐阜県 揖斐郡 揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01152
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 5 日 (05.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-028644 2002 年 2 月 5 日 (05.02.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-8004 岐阜県 大垣市 神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 工藤 篤史

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB FILTER FOR EXHAUST GAS DECONTAMINATION

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ



(57) Abstract: A honeycomb filter for exhaust gas decontamination that can reduce any thermal stress generated by the occurrence of local temperature change, and that is free from cracking and is excellent in strength and durability. In particular, a honeycomb filter for exhaust gas decontamination, comprising a plurality of columnar porous ceramic members bound by means of an adhesive layer, the columnar porous ceramic members each comprising a multiplicity of through-holes having bulkheads interposed therebetween and arranged in longitudinal direction in parallel relationship, the bulkheads interposed between the through-holes capable of functioning a particle trapping filter, characterized in that the thermal expansion coefficient (α_L) of the adhesive layer and the thermal expansion coefficient (α_F) of the porous ceramic members satisfy the relationship: $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$.

[続葉有]

WO 03/067042 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の目的は、局所的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供することである。

本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記接着剤層の熱膨張率 α_L と、前記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする。

明細書

排気ガス浄化用ハニカムフィルタ

関連出願の記載

- 5 本出願は、2002年2月5日に出願された日本国特許出願2002-28644号を基礎出願として優先権主張する出願である。

技術分野

- 10 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとして用いられる排気ガス浄化用ハニカムフィルタに関する。

背景技術

- 15 バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

- 20 このようなセラミックフィルタは、通常、一方向に多数の貫通孔が並設され、貫通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するようになっている。

- 即ち、セラミックフィルタに形成された貫通孔は、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材により目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガスは、必ず貫通孔を隔てる隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようにな
25 っており、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

このような排気ガスの浄化作用に伴い、セラミックフィルタの貫通孔を隔てる隔壁部分には、次第にパティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。このため、上記セラミックフィルタでは、定期的にヒータ等の

加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパティキュレートを燃焼除去して再生する必要がある。

しかし、この再生処理においては、セラミックフィルタの均一な加熱が難しく、パティキュレートの燃焼に伴う局所的な発熱が発生するため、大きな熱応力が発生する。また、通常の運転時においても、排気ガスの急激な温度変化が与える熱衝撃等によって、セラミックフィルタの内部に不均一な温度分布が生じ、熱応力が発生する。

その結果、上記セラミックフィルタが単一のセラミック部材から構成されている場合、クラックが発生し、パティキュレートの捕集に重大な支障を与えるといった問題点があった。

さらに、大型のセラミックフィルタを製造しようとする、焼成時の焼成収縮が大きくなるため、形状の制御が困難になるという問題点もあった。

そのため、セラミックフィルタを多数の貫通孔が形成された複数の多孔質セラミック部材に分割し、この多孔質セラミック部材が接着剤層を介して結束された構造のハニカムフィルタが提案されている。

このようなハニカムフィルタは、再生処理時や運転時にハニカムフィルタに作用する熱応力を低減させることができるとともに、多孔質セラミック部材の個数を増減させることで自由にその大きさを調整することができる。

ところで、このような構造からなる従来のハニカムフィルタにおいて、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率と、上記接着剤層の熱膨張率とは同等であることが好ましいと考えられていた。

何故ならば、上記ハニカムフィルタは、現実的に、例えば、10～800℃といった広い温度範囲において使用されるものであり、多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨張率とが異なるものであると、これらの熱膨張率の相違に起因して多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生してしまうと考えられていたからである。

しかしながら、このように多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨張率とを全く同等なものにすると、単一のセラミック部材からなるものと変わ

らなくなるため、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタにパティキュレートの局所的な燃焼、即ち、局所的な温度変化が生じた場合、この局所的な温度変化が生じた部分と、
5 それ以外の部分との間に大きな熱応力が発生し、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが生じることがあった。

これに対して、特開 2001-190916 号公報には、接着剤層のヤング率を多孔質セラミック部材のヤング率の 20% 以下にしたハニカムフィルタ、及び、接着剤層の材料強度を多孔質セラミック部材の材料強度よりも低くしたハニカム
10 フィルタが開示されている。なお、接着剤層のヤング率を多孔質セラミック部材のヤング率よりも低くしたハニカムフィルタでは、接着剤層と多孔質セラミック部材とに同じ力が加えられた場合に、ヤング率が比較的低い接着剤層が、多孔質セラミック部材よりも延伸しやすい傾向を示し、多孔質セラミック部材への熱
応力を緩和することができる。

15 しかし、接着剤層のヤング率が多孔質セラミック部材のヤング率の 20% 以下であるハニカムフィルタ、及び、接着剤層の材料強度が多孔質セラミック部材の材料強度よりも低いハニカムフィルタでは、接着剤層及び多孔質セラミック部材の材料の種類が限定されてしまう。さらに、上述のハニカムフィルタであっても、多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨張率とが同等であると、
20 局所的な温度変化が生じた場合、大きな熱応力を十分に緩和しきれず、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが生じることがあるという問題もあった。

発明の要約

本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、ハニカムフィルタ
25 に局所的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供することを目的とするものである。

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長

手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 α_L と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とするものである。

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタでは、上記接着剤層のヤング率が、上記多孔質セラミック部材のヤング率の60%以下であり、 $0.01 < (\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することが好ましい。

10

図面の簡単な説明

図1は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図である。

図2(a)は、図1に示した本発明のハニカムフィルタに用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、図2(b)は、そのA-A線縦断面図である。

図3は、本発明のハニカムフィルタを製造する様子を模式的に示した側面図である。

図4は、実施例1～9及び比較例1～4に係るハニカムフィルタのパティキュレート捕集試験前後における押し抜き強度比と、熱膨張率との関係を示すグラフである。

符号の説明

- 10 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ
- 13 シール材層
- 14 接着剤層
- 15 セラミックブロック
- 20 多孔質セラミック部材

2 1 貫通孔

2 2 充填材

2 3 隔壁

5 発明の詳細な開示

本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

- 10 上記接着剤層の熱膨張率 α_L と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

- 15 本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ（以下、単に本発明のハニカムフィルタともいう）では、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の下限が 0.01 を超え、上限が 1.0 未満である。但し、上記関係式の値は $300 \sim 900^\circ\text{C}$ において数点測定した場合、それぞれで満たされることが望ましいが、これらの平均値が上記関係式を満たすものであってもよい。

- 20 上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ が 0.01 以下であると、接着剤層の熱膨張率と多孔質セラミック部材の熱膨張率とが殆ど同じとなり、パーティキュレートの蓄積量の不均一、触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、及び、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタに局所的な燃焼が起こった場合に生じる局所的な熱応力を緩和させることができず、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。一方、上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ が 1.0 以上であると、ハニカムフィルタの通常の使用において、排気ガスの温度差に伴う接着剤層の熱膨張と、多孔質セラミック部材の熱膨張との差が大きくなりすぎ、やはり多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィル
- 25

タの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。

なお、上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の下限は 0.02 を超え、上限は 0.5 未満であることが望ましい。多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することをより確実に防止することができるからである。

- 5 上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F としては特に限定されず、使用するセラミック材料等により適宜決定されるが、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ ($1/K$) 程度であることが望ましい。上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F が 0.1×10^{-6} ($1/K$) 未満であると、熱膨張率が小さすぎ、セラミック材料の選定が困難となることがあり、一方、上記多孔質セラミック部材の熱膨
- 10 張率 α_F が 10.0×10^{-6} ($1/K$) を超えると、本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、多孔質セラミック部材が大きく膨張、収縮することとなり、容易に多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがある。

- 上記接着剤層の熱膨張率 α_L としては特に限定されず、上述した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との間で、上記 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$
- 15 が成り立つように適宜決定されるが、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ ($1/K$) 程度であることが望ましい。上記接着剤層の熱膨張率 α_L が 0.1×10^{-6} ($1/K$) 未満であると、材料の選定が困難となることがある。一方、上記接着剤層の熱膨張率 α_L が 10.0×10^{-6} ($1/K$) を超えると、本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、接着剤層が大きく膨張、収縮することとなり、多孔質セラミック部材や接着剤層に容易にクラックが発生することがある
- 20 。

- なお、上記関係式において、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との差 $\alpha_L - \alpha_F$ を示す分子部分が絶対値となっているのは、使用する接着剤層や多孔質セラミック部材材質、及び、温度によつては、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F の方が、接着剤層の熱膨張率 α_L よりも大きくなる
- 25 ことがあるからである。

 本発明のハニカムフィルタでは、上記接着剤層のヤング率が、上記多孔質セラミック部材のヤング率の 60% 以下であることが好ましい。なお、ヤング率は、

材料の強度の尺度であり、応力-ひずみ曲線における初期の傾斜から求められるものである。上記接着剤層のヤング率が、上記多孔質セラミック部材のヤング率の60%以下であって、多孔質セラミック部材が比較的硬く、接着剤層が比較的

- 5 つつ、局部的な温度変化が生じた際に発生する熱応力を接着剤層により十分に緩和することができる。一方、60%を超えると、多孔質セラミック部材が柔らか過ぎたり、接着剤層が硬過ぎたりすることがある。多孔質セラミック部材が柔らか過ぎると、本発明のハニカムフィルタ全体としての強度が不十分となり、寸法安定性が低下したり、熱応力や衝撃等によりクラックが発生したりしやすくなる
- 10 。また、接着剤層が硬過ぎると、本発明のハニカムフィルタにおいて、局部的な温度変化が生じた際に発生する熱応力を接着剤層により緩和することができず、クラックが発生しやすくなる。

- また、上記接着剤層のヤング率が、上記多孔質セラミック部材のヤング率の60%以下である場合には、通常、接着剤層の熱膨張率 α_L が、多孔質セラミック
- 15 部材の熱膨張率 α_F よりも大きくなるので、 $(\alpha_L - \alpha_F)$ は、正の値となる。すなわち、本発明のハニカムフィルタは、 $0.01 < (\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することとなる。これは、接着剤層が比較的柔らかく、多孔質セラミック部材が比較的硬いためである。上述したように、上記関係式 $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ が0.01以下であると、接着剤層の熱膨張率と多孔質セラミック部材の
- 20 熱膨張率とが殆ど同じとなり、パーティキュレートの蓄積量の不均一、触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、及び、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタに局部的な燃焼が起こった場合に生じる局部的な熱応力を緩和させることができず、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因と
- 25 なる。一方、上記関係式 $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ が1.0以上であると、ハニカムフィルタの通常の使用において、排気ガスの温度差に伴う接着剤層の熱膨張と、多孔質セラミック部材の熱膨張との差が大きくなりすぎ、やはり多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するととも

に、排気ガス漏出の原因となる。

次に、本発明のハニカムフィルタを構成する各部材について図面を用いて詳細に説明する。

図 1 は、本発明のハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図であり、図 2 (a) は、本発明のハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、その A-A 線断面図である。

図 1 に示したように、本発明のハニカムフィルタ 10 は、多孔質セラミック部材 20 が接着剤層 14 を介して複数個結束されてセラミックブロック 15 を構成し、このセラミックブロック 15 の周囲にシール材層 13 が形成されている。また、この多孔質セラミック部材 20 は、図 2 に示したように、長手方向に多数の貫通孔 21 が並設され、貫通孔 21 同士を隔てる隔壁 23 がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、多孔質セラミック部材 20 に形成された貫通孔 21 は、図 2 (b) に示したように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材 22 により目封じされ、一の貫通孔 21 に流入した排気ガスは、必ず貫通孔 21 を隔てる隔壁 23 を通過した後、他の貫通孔 21 から流出されるようになっている。

また、シール材層 13 は、ハニカムフィルタ 10 を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック 15 の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

このような構成のハニカムフィルタ 10 が内燃機関の排気通路に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカムフィルタ 10 を通過する際に隔壁 23 により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカムフィルタ 10 は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易であるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

25 。

多孔質セラミック部材 20 の材料としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化

物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。なお、上述したセラミックに金属珪素を配合した珪素含有セラミック、珪素や珪酸塩化合物で結合されたセラミックも用いることができる。

また、多孔質セラミック部材 20 の気孔率は特に限定されないが、40～80%程度であることが望ましい。気孔率が40%未満であると、ハニカムフィルタ 10 がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、多孔質セラミック部材 20 の強度が低下して容易に破壊されることがある。

10 なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

また、多孔質セラミック部材 20 の平均気孔径は5～100 μm であることが望ましい。平均気孔径が5 μm 未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 μm を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

このような多孔質セラミック部材 20 を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3～50 μm 程度の平均粒径を有する粉末 100 重量部と、0.1～1.0 μm 程度の平均粒径を有する粉末 5～65 重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材 20 を製造することができるからである。

25 接着剤層 14 を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

- 5 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

- 10 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

- 15 また、接着剤層14には発泡材が含まれていてもよい。接着剤層14の気孔率を変化させることができるため、接着剤層14の熱膨張率 α_L 及びヤング率を調整することができるからである。

上記発泡材としては使用時の加熱により分解されるものであれば特に限定されず、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル及びジアゾアミノベンゼン等発泡材として公知のものを挙げることができる。

- 20 さらに、接着剤層14には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂や、無機物や有機物等のバルーン等が含まれていてもよい。接着剤層14の気孔率を制御することができ、接着剤層14の熱膨張率 α_L 及びヤング率を調整することができるからである。

- 25 上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等を挙げることができ、上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等を挙げることができる。

これらの樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方

体状、不定形塊状、柱状及び板状等任意の形状を挙げることができる。

また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒径は $30 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

上記バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念であり、上記有機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等を挙げることができ、上記無機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等を挙げることができる。

これらバルーンの形状、及び、平均粒径等は、上述した樹脂と同様であることが望ましい。

ここで、上記発泡材や、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂や、有機物バルーンが接着剤層 14 に含まれていることで、接着剤層 14 の熱膨張率 α_L 及びヤング率を調整することができるのは、以下の通りであると考えられる。即ち、上述した材料は、本発明のハニカムフィルタを製造した段階では接着剤層中に略均一な状態で分散しているが、上記ハニカムフィルタを実際に使用することで高温に加熱されると、上記発泡材等の有機分は分解されて焼失し、接着剤層に気孔が形成される。このとき、接着剤層に形成される気孔の気孔率や気孔径等を調整することで、接着剤層の熱膨張率 α_L 及びヤング率の値を調整することができると考えられる。その結果、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ を上述した範囲内とすることができる。但し、無機バルーンが含まれている場合、接着剤層に残留することで気孔率等を調整することができる。

なお、上述したような接着剤層 14 は、本発明のハニカムフィルタを実際に使用する前の状態、即ち、接着剤層が排気ガス等により一度も加熱されていない状態を規定したものであり、本発明のハニカムフィルタを使用し、接着剤層 14 が排気ガス等により高温に加熱されると、上述した有機バインダー、発泡材、樹脂及び有機バルーン等の有機成分は分解されて焼失する。

図 1 に示したハニカムフィルタ 10 では、セラミックブロック 15 の形状は円

柱状であるが、本発明のハニカムフィルタにおいては、セラミックブロックの形状は円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものを挙げることができる。

また、セラミックブロック 15 の外周に形成されたシール材層 13 としては特に限定されず、例えば、上述した接着剤層 14 と同様の材料を挙げることができる。

また、本発明のハニカムフィルタには、排気ガス中の CO、HC 及び NO_x 等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、本発明のハニカムフィルタは、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される上記 CO、HC 及び NO_x 等を浄化するための触媒担持体として機能することができる。

上記触媒としては、排気ガス中の CO、HC 及び NO_x 等を浄化することができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を挙げることができる。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表 1 族）、アルカリ土類金属（元素周期表 2 族）、希土類元素（元素周期表 3 族）、遷移金属元素が加わることもある。

上記触媒が担持された本発明のハニカムフィルタは、従来公知の触媒付 DPF（ディーゼル・パティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカムフィルタが触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。

上述した通り、本発明のハニカムフィルタは、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有する。即ち、本発明のハニカムフィルタを構成する接着剤層の熱膨張率と、多孔質セラミック部材の熱膨張率とは同一ではなく、僅かに異なったものである。そのため、本発明のハニカムフィルタは、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、局部的な燃焼、即ち

、局所的な温度変化が生じた場合であっても、上記局所的な温度変化が生じた部分と、それ以外の部分との間で生じた熱応力を好適に緩和させることができ、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがない。

従って、本発明のハニカムフィルタは、強度及び耐久性に優れたものとなる。

5 次に、上述した本発明のハニカムフィルタの製造方法の一例について図 1 及び図 2 を参照しながら説明する。

本発明のハニカムフィルタを製造するには、まず、セラミックブロック 15 となるセラミック積層体を作製する。

このセラミック積層体は、多数の貫通孔 21 が隔壁 23 を隔てて長手方向に並
10 設された角柱形状の多孔質セラミック部材 20 が、接着剤層 14 を介して複数個結束された角柱構造である。

多孔質セラミック部材 20 を製造するには、まず、上述したようなセラミック粉末にバインダー及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボ
15 キシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末 100 重量部に対して、1 ～ 10 重量部程度が望ましい。

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタ
20 ノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、混合組成物の粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合した後、ニーダー等で十分に混練し、押し出し成形法等により、図 2 に示した多孔
25 質セラミック部材と略同形状の柱状の生成形体を作製する。

上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。

上記封口材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを挙げるができる。

次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、400～650℃程度に加熱することで脱脂し、バインダー等を分解、消失させ、略セラミック粉

5 末のみを残留させる。

そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、1400～2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させて多孔質セラミック部材20を製造する。

10 なお、このようにして製造した多孔質セラミック部材20の熱膨張率 α_F は、使用したセラミック材料により決定される。

次に、図3に示したように、このセラミック積層体を作製する。

即ち、まず、多孔質セラミック部材20が斜めに傾斜した状態で積み上げるように、断面V字形状に構成された台30の上に、多孔質セラミック部材20を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた2つの側面20a、20b
15 に、接着剤層14となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層を形成し、この接着剤ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のセラミック積層体を作製する。この際、セラミック積層体の4隅にあたる多孔質セラミック部材20には、四角柱形状の多孔質セラミック部材を2つに切断して作製した三角柱状の多孔質
20 セラミック部材20cと、三角柱状の多孔質セラミック部材20cと同じ形状の樹脂部材41とを易剥離性の両面テープ等で貼り合わせてなるものを使用し、多孔質セラミック部材20の積層が完了した後に、セラミック積層体の4隅を構成する樹脂部材41を全て取り除くことによって、セラミック積層体を断面多角柱状にしてもよい。これにより、セラミック積層体の外周部を切削加工してセラミ
25 ックブロック15を作製した後に廃棄されることとなる多孔質セラミック部材からなる廃棄物の量を減らすことができる。

上記図3に示した方法以外であっても、断面多角柱状のセラミック積層体を作製する方法としては、作製するハニカムフィルタの形状に合わせて、例えば、4

隅の多孔質セラミック部材を省略する方法、三角柱状の多孔質セラミック部材を組み合わせる方法等を用いることができる。また、もちろん四角柱状のセラミック積層体を作製してもよい。

そして、このセラミック積層体を50～100℃、1時間程度の条件で加熱して上記接着剤ペースト層を乾燥、固化させて接着剤層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、セラミックブロック15を作製することができる。

接着剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、上述したような無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子を含む接着剤ペーストを使用することができる。

また、上記接着剤ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、このような水分や溶剤等は、通常、接着剤ペーストを塗布した後の加熱等により殆ど飛散する。

ここで、接着剤層14の熱膨張率 α_L と、上述した多孔質セラミック部材20の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を満たすように、接着剤層14の熱膨張率 α_L を調整する必要がある。

接着剤層14の熱膨張率 α_L を調整するには、材料配合、気孔率や原料を変えることが必要であり、その方法としては特に限定されず、例えば、上記接着剤ペーストに、上述した発泡材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂、及び、有機物バルーンを添加する方法や、調製する接着剤ペーストの攪拌時間を変える方法等を挙げることができる。

また、上記無機バインダーの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がさらに望ましい。一方、上記無機バインダーの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダーの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。

上記有機バインダーの含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、

0.2重量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機
バインダーの含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量
%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダーの含有
量が0.1重量%未満では、接着剤層14のマイグレーションを抑制するのが難
5 しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、接着剤層14が高温にさ
らされた場合に、有機バインダーが焼失し、接着強度が低下することがある。

上記無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量
%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量
%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記
10 無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性及び強度が低下することがあり、
一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての
効果が低下することがある。

上記無機粒子の含有量の下限は、固形分で、3重量%が望ましく、10重量%
がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の含有量の
15 上限は、固形分で、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重
量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の
低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、接着剤層14が高温にさ
らされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は
20 、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい
。また、その繊維長の下限は、1mmが望ましく、上限は、100mmが望まし
く、50mmがより望ましく、20mmがさらに望ましい。

ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量
が10重量%を超えると、多孔質セラミック部材20の壁面を傷つけてしまうこ
25 とがある。また、繊維長が1mm未満では、弾性を有するハニカムフィルタ10
を形成することが難しく、100mmを超えると、毛玉のような形態をとりやす
くなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、接着剤層14の厚みを薄くで
きない。

- 上記無機粉末の粒径の下限は、 $0.01\mu\text{m}$ が望ましく、 $0.1\mu\text{m}$ がより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、 $100\mu\text{m}$ が望ましく、 $15\mu\text{m}$ がより望ましく、 $10\mu\text{m}$ がさらに望ましい。無機粒子の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、コストが高くなることもあり、一方、無機粒子の粒径が $100\mu\text{m}$ を超
- 5 えると、充填率が悪くなり接着力及び熱伝導性の低下を招くことがある。

- この接着剤ペースト中には、接着剤ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しやすくするため、上記した無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子のほかに、およそ総重量の35～65重量%程度の水分や他のアセトン、アルコール等の溶剤等が含まれていてもよく、この接着剤ペーストの粘度は、
- 10 $15\sim 25\text{Pa}\cdot\text{s}$ ($1\text{万}\sim 2\text{万cP}$) が望ましい。

次に、このようにして作製したセラミックブロック15の周囲にシール材層13の層を形成するシール材形成工程を行う。

このシール材形成工程においては、まず、セラミックブロック15をその長手方向で軸支して回転させる。

- 15 セラミックブロック15の回転速度は特に限定されないが、 $2\sim 10\text{min}^{-1}$ であることが望ましい。

続いて、回転しているセラミックブロック15の外周部にシール材ペーストを付着させる。上記シール材ペーストとしては特に限定されず、上述した接着剤ペーストと同様のものを挙げることができる。

- 20 次に、このようにして形成したシール材ペースト層を 120°C 程度の温度で乾燥させることにより、水分を蒸発させてシール材層13とし、図1に示したように、セラミックブロック15の外周部にシール材層13が形成された本発明のハニカムフィルタ10の製造を終了する。

25 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

(1) 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3 時間で焼成を行うことにより、図 2 に示したような、その大きさが $33\text{mm} \times 33\text{mm} \times 300\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが 0.3mm の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2mm のアルミナファイバー 17.6 重量%、平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粒子 61.0 重量%、シリカゾル 9.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 2.3 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム 10 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 20 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 3 を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図 1 に示したような直径が 165mm で円柱形状のセラミックブロックを作製した。

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長： $0.1 \sim 100\text{mm}$ ）23.3 重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末 30.2 重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30 重量%）7 重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量%及び水 39 重量%を混合、混練して塗布材ペーストを調製した。

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0mm のシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を 120°C で乾燥して、図 1 に示したような円柱形状のハニカムフィルタを製造した。

(実施例 2)

(1) 実施例の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 15.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 54.2 重量%、シリカゾル 8.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 2.0 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム 20 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 25 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペー
5 ストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(実施例 3)

(1) 実施例の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 47.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム 30 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペー
10 ストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

15 (実施例 4)

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、及び、フライアッシュバレーン 40.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペー
20 ストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(実施例 5)

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、及び、アルミナバレーン 40.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペー
25 ストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(実施例 6)

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 47.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、球状アクリル樹脂（平均粒径 10 μ m）30 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(実施例 7)

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

10 (2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 47.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、アクリルからなる有機物バルーン（平均粒径 10 μ m）を 30 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィ
15 ルタを製造した。

(実施例 8)

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、炭酸水素アンモニウム 10 重量%、及び、アルミナバルーン 30.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィ
20 ルタを製造した。

(実施例 9)

25 (1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、炭酸水素アンモニウム 20 重量%、及び、アルミ

ナバルーン 20.2 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(比較例 1)

- 5 (1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 37 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 49.7 重量%、シリカゾル 12.3 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース 1.0 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 43 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(比較例 2)

- (1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

15 (2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 15.1 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 17.5 重量%、シリカゾル 61.5 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース 5.9 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 34 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

(比較例 3)

- (1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

20 (2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 27.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、炭酸水素アンモニウム 50 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

25 (比較例 4)

- (1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 27 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 39.7 重量%、シリカゾル 12.3 重量%、カルボキシメチ

ルセルローズ 1.0 重量%、炭酸水素アンモニウム 2.0 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 50 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

- 5 このようにして製造した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F と、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 に係るハニカムフィルタの接着剤層の熱膨張率 α_L を 300℃、400℃、600℃、750℃、900℃において測定し（表 1）、これらの値から $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値を計算した（表 2）。

- 10 また、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 に係るハニカムフィルタを中空円形状の台の上に載置して、外周部付近の多孔質セラミック部材でハニカムフィルタを支持し、中央部付近の一つの多孔質セラミック部材を押し抜くように下方に力を加え、ハニカムフィルタが破壊される力を測定する押し抜き試験を行った。

- 15 また、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 に係るハニカムフィルタを、エンジンの排気通路に設置してパーティキュレートの捕集試験を 100 回繰り返した後にも同様の押し抜き試験を行い、パーティキュレートの捕集試験の後で押し抜き強度がどれだけ低下したかを計算した。

その結果を下記表 3 に示す。

表 1

	熱膨張率($\times 10^{-6}$) $1/K$				
	300°C	400°C	600°C	750°C	900°C
多孔質セラミックス部材(α_F)	5.7	5.3	3.5	3.4	3.9
実施例1(α_L)	6.3	6.2	5.2	4.8	2.7
実施例2(α_L)	6.3	6.7	5.3	5.9	6.4
実施例3(α_L)	7.5	7.4	6.3	5.9	6.4
実施例4(α_L)	6.4	6.7	5.3	5.0	4.3
実施例5(α_L)	7.5	7.4	6.3	4.1	2.7
実施例6(α_L)	4.6	4.8	3.6	3.7	7.3
実施例7(α_L)	5.8	5.4	3.6	3.5	4.0
実施例8(α_L)	10.3	9.7	6.3	5.7	6.9
実施例9(α_L)	11.2	10.0	7.2	6.8	7.7
比較例1(α_L)	12.3	10.6	7.34	7.2	7.83
比較例2(α_L)	5.69	5.28	3.47	3.39	3.92
比較例3(α_L)	11.4	10.6	7.1	6.9	7.8
比較例4(α_L)	12.4	11.3	7.5	7.4	8.64

表 2

	$ \alpha_L - \alpha_F / \alpha_F$					平均
	300°C	400°C	600°C	750°C	900°C	
実施例1	0.11	0.17	0.49	0.41	0.31	0.30
実施例2	0.11	0.26	0.51	0.74	0.64	0.45
実施例3	0.32	0.40	0.80	0.74	0.64	0.58
実施例4	0.12	0.26	0.51	0.47	0.10	0.29
実施例5	0.32	0.40	0.80	0.21	0.31	0.41
実施例6	0.19	0.09	0.03	0.09	0.87	0.26
実施例7	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.024
実施例8	0.81	0.83	0.80	0.68	0.77	0.78
実施例9	0.96	0.89	1.06	1.00	0.97	0.98
比較例1	1.16	1.00	1.10	1.12	1.01	1.08
比較例2	0.002	0.004	0.009	0.003	0.005	0.004
比較例3	1.00	1.00	1.03	1.03	1.00	1.01
比較例4	1.18	1.13	1.14	1.18	1.22	1.17

表 3

	押し抜き試験(N)		相対強度 (%)
	捕集試験前	捕集試験後	
実施例1	17150	13230	77
実施例2	26861	20011	74
実施例3	22128	14886	67
実施例4	19129	15885	83
実施例5	16199	14031	87
実施例6	25303	17870	71
実施例7	15982	9800	61
実施例8	22341	14294	64
実施例9	20341	12700	62
比較例1	17640	8918	51
比較例2	19411	8948	46
比較例3	18341	9265	51
比較例4	17345	5364	31

表 2 に示した通り、実施例 1 ～ 9 に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、いずれも、0.01 ～ 1.0 の範囲内となっているが、比較例 1、3、4 に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、全体的に 1.0 よりも大きくなっており、比較例 2 に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、全体的に 0.01 よりも小さくなっていた。

なお、実施例 9 に係るハニカムフィルタの 600℃ 及び 750℃ における $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は 1.0 以上であるが、その平均は 0.98 であり、1.0 未満になっていた。

また、表 3 に示した通り、押し抜き試験の結果、実施例 1 ～ 9 に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は、いずれも 14700N (1500kgf) を超えるものであり、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、いずれも 9800N (1000kgf) を超えるものであった。

これに対し、比較例 1 ～ 4 に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は 17345N (1770kgf) ～ 19411N

(1981 kgf)、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、5364 N (547 kgf) ~ 9265 N (945 kgf) であり、いずれも、パティキュレートの捕集試験前では、実施例1~9に係るハニカムフィルタと同等の押し抜き強度を有するものの、パティキュレートの捕集試験後においては、
5 実施例1~9に係るハニカムフィルタよりも劣る押し抜き強度であった。

即ち、表3及び図8に示した通り、実施例1~9に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験後における相対強度（捕集試験後の強度／捕集試験前の強度×100）はいずれも60%以上であり、強度低下はあまり大きくなかったが、比較例1~4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験後に
10 における相対強度（捕集試験後の強度／捕集試験前の強度×100）はいずれも60%未満であり、強度低下が大きかった。

（実施例10）

（1）平均粒径10 μ mの α 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5 μ
15 mの β 型炭化珪素粉末30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を15重量部、水を10重量部、アクリル樹脂を5重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

20 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが33mm×33mm×300mmで、貫通孔の数が31個/cm²、隔壁の厚さが0.3mm、気孔率が
25 50体積%、平均気孔径が20 μ mの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

（2）（1）で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例2と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(実施例 1 1)

実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(実施例 1 2)

- 5 実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(実施例 1 3)

実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 7 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

- 10 (実施例 1 4)

実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(実施例 1 5)

- 15 実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 9 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(参考例 1)

実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(参考例 2)

- 20 実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 5 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(参考例 3)

実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 6 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

- 25 (比較例 5)

実施例 1 0 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 6)

実施例 10 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 2 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 7)

5 実施例 10 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 3 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 8)

実施例 10 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 4 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 9)

10 (1) 実施例 10 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 15.1 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 17.5 重量%、シリカゾル 61.5 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース 5.9 重量% からなる混合物 100 重量部に、セメント 1 重量部及び水 34 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたこと以外は、実施例 15 10 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F と、実施例 10 ~ 15、参考例 1 ~ 3 及び比較例 5 ~ 9 に係るハニカムフィルタの接着剤層の熱膨張率 α_L を 300℃、400℃、600℃、750℃、900℃において測定

20 し (表 4)、これらの値から $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値を計算した (表 5)。

また、実施例 10 ~ 15、参考例 1 ~ 3 及び比較例 5 ~ 9 に係るハニカムフィルタを中空円形状の台の上に載置して、外周部付近の多孔質セラミック部材でハニカムフィルタを支持し、中央部付近の一つの多孔質セラミック部材を押し抜くように下方に力を加え、ハニカムフィルタが破壊される力を測定する押し抜き試験を行った。

25 また、実施例 10 ~ 15、参考例 1 ~ 3 及び比較例 5 ~ 9 に係るハニカムフィルタを、エンジンの排気通路に設置してパティキュレートの捕集試験を繰り返し、100 回後と 300 回後に同様の押し抜き試験を行った。押し抜き試験の

測定結果から、捕集試験の前後で押し抜き強度がどれだけ低下したかを計算した

。

その結果を表 6 に示す。

5 表 4

10

15

		熱膨張率($\times 10^{-6}/K$)					ヤング率 (GPa)
		300℃	400℃	600℃	750℃	900℃	
	多孔質 セラミック部材	5.65	5.25	3.45	3.38	3.9	35
接 着 剤 層	実施例10	6.3	6.7	5.3	5.9	6.4	21
	実施例11	7.5	7.4	6.3	5.9	6.4	19.6
	実施例12	6.4	6.7	5.3	5.0	4.3	17.5
	実施例13	5.8	5.4	3.6	3.5	4.0	14
	実施例14	10.3	9.7	6.3	5.7	6.9	9.1
	実施例15	11.2	10.0	7.2	6.8	7.7	7
	参考例1	6.3	6.2	5.2	4.8	2.7	25.2
	参考例2	7.5	7.4	6.3	4.1	2.7	25.9
	参考例3	4.6	4.8	3.6	3.7	7.3	26.6
	比較例5	12.3	10.6	7.34	7.2	7.83	12
	比較例6	5.69	5.28	3.47	3.39	3.92	15
	比較例7	11.4	10.6	7.1	6.9	7.8	18
	比較例8	12.4	11.3	7.5	7.4	8.64	21.7
	比較例9	5.69	5.28	3.46	3.39	3.91	25.2

20

表 5

	$(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$					ヤング率比 (%)
	300°C	400°C	600°C	750°C	900°C	
実施例10	0.12	0.28	0.54	0.75	0.64	60
実施例11	0.33	0.41	0.83	0.75	0.64	56
実施例12	0.13	0.28	0.54	0.48	0.10	50
実施例13	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	40
実施例14	0.82	0.85	0.83	0.69	0.77	26
実施例15	0.98	0.90	1.09	1.01	0.97	20
参考例1	0.12	0.18	0.51	0.42	-0.31	72
参考例2	0.33	0.41	0.83	0.21	-0.31	74
参考例3	-0.19	-0.09	0.04	0.09	0.87	76
比較例5	1.18	1.02	1.13	1.13	1.01	34
比較例6	0.007	0.006	0.006	0.003	0.005	43
比較例7	1.02	1.02	1.06	1.04	1.00	51
比較例8	1.19	1.15	1.17	1.19	1.22	62
比較例9	0.007	0.006	0.003	0.003	0.003	72

表 6

	捕集試験前		捕集試験100回後		捕集試験300回後	
	押し抜き試験 (N)	押し抜き試験 (N)	押し抜き試験 (N)	相対強度 <対試験前> (%)	押し抜き試験 (N)	相対強度 <対試験前> (%)
実施例10	26320	19410	17980	74	17980	68
実施例11	21685	14435	12117	67	12117	56
実施例12	18747	15408	12838	82	12838	68
実施例13	15662	9506	8931	61	8931	57
実施例14	21894	13865	12271	63	12271	56
実施例15	19934	12319	10603	62	10603	53
参考例1	16807	12831	8756	76	8756	52
参考例2	15875	13610	8685	86	8685	55
参考例3	24800	17334	11869	70	11869	48
比較例5	17287	8359	6543	48	6543	38
比較例6	19023	8680	6745	46	6745	35
比較例7	17974	8987	6874	50	6874	38
比較例8	16998	5203	3962	31	3962	23
比較例9	18034	7845	5976	44	5976	33

表5に示した通り、実施例10～15に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、いずれも0.01～1.0の範囲内であり、ヤング率比（接着剤層のヤング率／多孔質セラミック部材のヤング率×100）は、いずれも60%以下であった。なお、実施例15に係るハニカムフィルタの600℃及び750℃における $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は1.0以上であるが、その平均は0.99であり、1.0未満になっていた。

一方、参考例1～3に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、いずれも0.01～1.0の範囲内であったが、ヤング率比は、いずれも60%を超えていた。

10 比較例5、7、8に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、1.0よりも大きく、比較例6、9に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、0.01よりも小さかった。また、比較例5～7に係るハニカムフィルタのヤング率比は、いずれも60%以下であり、比較例8、9に係るハニカムフィルタのヤング率比は、いずれも60%を超えていた。

15 表6に示した通り、押し抜き試験の結果、 $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値が0.01～1.0の範囲内である実施例10～15及び参考例1～3に係るハニカムフィルタは、試験前に対する捕集試験100回後の相対強度（捕集試験100回後の強度／捕集試験前の強度×100）がいずれも61%以上であり、強度低下があまり大きくなかった。しかし、ヤング率比が60%以下である実施例10～15
20 に係るハニカムフィルタは、捕集試験100回後に対する捕集試験300回後の相対強度（捕集試験300回後の強度／捕集試験100回後の強度×100）がいずれも83%以上であるのに対し、ヤング率比が60%を超える参考例1～3に係るハニカムフィルタは、捕集試験100回後に対する捕集試験300回後の相対強度が64～68%と低かった。

25 一方、比較例5～9に係るハニカムフィルタは、捕集試験前における押し抜き強度は、いずれも実施例10～15及び参考例1～3に係るハニカムフィルタと同等の押し抜き強度を有していたものの、試験前に対する捕集試験100回後の相対強度がいずれも50%以下であり、試験前に対する捕集試験300回後の相

対強度がいずれも38%以下であり、強度低下が大きかった。

(実施例16)

- (1) 平均粒径 $20\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の金属珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を5重量部、水を10重量部、アクリル樹脂を5重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。
- 10 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 1600°C 、2時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが $33\text{mm}\times 33\text{mm}\times 300\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが 0.3mm 、気孔率が
- 15 50体積%、平均気孔径が $20\mu\text{m}$ の炭化珪素—金属珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

(2) (1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例7と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(実施例17)

- 20 実施例16の(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(実施例18)

実施例16の(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例9と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

- 25 (参考例4)

実施例16の(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例2と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(参考例5)

実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(参考例 6)

5 実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 10)

実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 11)

10 実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 2 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 12)

実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 3 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

15 (比較例 13)

実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 4 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

(比較例 14)

20 実施例 16 の (1) で製造した多孔質セラミック部材を用いたこと以外は、比較例 9 と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F と、実施例 16 ~ 18、参考例 4 ~ 6 及び比較例 10 ~ 14 に係るハニカムフィルタの接着剤層の熱膨張率 α_L を 300℃、400℃、600℃、750℃、900℃において
25 測定し (表 7)、これらの値から $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値を計算した (表 8)。

また、実施例 16 ~ 18、参考例 4 ~ 6 及び比較例 10 ~ 14 に係るハニカムフィルタを中空円形状の台の上に載置して、外周部付近の多孔質セラミック部材でハニカムフィルタを支持し、中央部付近の一つの多孔質セラミック部材を押し

抜くように下方に力を加え、ハニカムフィルタが破壊される力を測定する押し抜き試験を行った。

また、実施例16～18、参考例4～6及び比較例10～14に係るハニカムフィルタを、エンジンの排気通路に設置してパーティキュレートの捕集試験を繰り返し、100回後と300回後に同様の押し抜き試験を行った。押し抜き試験の測定結果から、捕集試験の前後で押し抜き強度がどれだけ低下したかを計算した。

その結果を表9に示す。

表7

		熱膨張率($\times 10^{-6}/K$)					ヤング率 (GPa)
		300℃	400℃	600℃	750℃	900℃	
	多孔質セラミック 部材	5.7	5.3	3.5	3.3	3.9	27
	実施例16	5.8	5.4	3.6	3.5	4.0	14
	実施例17	10.3	9.7	6.3	5.7	6.9	9.1
	実施例18	11.2	10.0	7.2	6.8	7.7	7
	参考例4	6.3	6.7	5.3	5.9	6.4	21
	参考例5	7.5	7.4	6.3	5.9	6.4	19.6
	参考例6	6.4	6.7	5.3	5.0	4.3	17.5
	比較例10	12.3	10.6	7.34	7.2	7.83	12
	比較例11	5.69	5.28	3.47	3.39	3.92	15
	比較例12	11.4	10.6	7.1	6.9	7.8	18
	比較例13	12.4	11.3	7.5	7.4	8.64	21.7
	比較例14	5.69	5.28	3.46	3.39	3.91	25.2

表 8

	$(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$						ヤング率比 (%)
	300°C	400°C	600°C	750°C	900°C	平均	
実施例16	0.02	0.02	0.03	0.06	0.03	0.03	51.9
実施例17	0.81	0.83	0.80	0.73	0.77	0.79	33.7
実施例18	0.96	0.89	1.06	1.06	0.97	0.99	25.9
参考例4	0.11	0.26	0.51	0.79	0.64	0.46	77.8
参考例5	0.32	0.40	0.80	0.79	0.64	0.59	72.6
参考例6	0.11	0.26	0.51	0.51	0.10	0.30	64.8
比較例10	1.16	1.00	1.10	1.18	1.01	1.09	44.4
比較例11	-0.002	-0.004	-0.009	0.027	0.005	0.004	55.6
比較例12	1.00	1.00	1.03	1.09	1.00	1.02	66.7
比較例13	1.18	1.13	1.14	1.24	1.22	1.18	80.4
比較例14	-0.002	-0.004	-0.011	0.027	0.003	0.0026	93.3

表 9

	捕集試験前		捕集試験100回後		捕集試験300回後	
	押し抜き試験 (N)	押し抜き試験 (N)	押し抜き試験 (N)	相対強度 <対試験前> (%)	押し抜き試験 (N)	相対強度 <対試験前> (%)
実施例16	15183	8820	8199	58	8199	54
実施例17	21224	12864	11248	61	11248	53
実施例18	19324	11430	9662	59	9662	50
参考例4	25518	18010	11080	71	11080	43
参考例5	21022	13397	9281	64	9281	44
参考例6	18173	14300	9812	79	9812	54
比較例10	16758	7756	5865	46	5865	35
比較例11	18440	8053	5900	44	5900	32
比較例12	17423	8338	6098	48	6098	35
比較例13	16477	4828	3296	29	3296	20
比較例14	17481	7275	5244	42	5244	30

表 8 に示した通り、実施例 16～18 に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、いずれも 0.01～1.0 の範囲内であり、ヤング率比（接着剤層のヤング率／多孔質セラミック部材のヤング率×100）は、いずれも 60%以下であった。なお、実施例 18 に係るハニカムフィルタの 600℃及び 750℃における $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は 1.0 以上であるが、その平均は 0.98 であり、1.0 未満になっていた。

一方、参考例 4～6 に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、いずれも 0.01～1.0 の範囲内であったが、ヤング率比は、いずれも 60%を超えていた。

10 比較例 10、12、13 に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、1.0 よりも大きく、比較例 11、14 に係るハニカムフィルタの $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値は、0.01 よりも小さかった。また、比較例 10、11 に係るハニカムフィルタのヤング率比は、いずれも 60%以下であり、比較例 12～14 に係るハニカムフィルタのヤング率比は、いずれも 60%を超えていた。

15 表 9 に示した通り、押し抜き試験の結果、 $(\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F$ の値が 0.01～1.0 の範囲内である実施例 16～18 及び参考例 4～6 に係るハニカムフィルタは、試験前に対する捕集試験 100 回後の相対強度（捕集試験 100 回後の強度／捕集試験前の強度×100）がいずれも 58%以上であり、強度低下があまり大きくなかった。しかし、ヤング率比が 60%以下である実施例 10～15
20 に係るハニカムフィルタは、捕集試験 100 回後に対する捕集試験 300 回後の相対強度（捕集試験 300 回後の強度／捕集試験 100 回後の強度×100）がいずれも 85%以上であるのに対し、ヤング率比が 60%を超える参考例 4～6 に係るハニカムフィルタは、捕集試験 100 回後に対する捕集試験 300 回後の相対強度が 62～69%と低かった。

25 一方、比較例 10～14 に係るハニカムフィルタは、捕集試験前における押し抜き強度は、いずれも実施例 16～18 及び参考例 4～6 に係るハニカムフィルタと同等の押し抜き強度を有していたものの、試験前に対する捕集試験 100 回後の相対強度がいずれも 48%以下であり、試験前に対する捕集試験 300 回後

の相対強度がいずれも 35%以下であり、強度低下が大きかった。

産業上の利用可能性

- 5 本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、ハニカムフィルタに局所的な燃焼等に起因する局所的な温度変化が生じた場合であっても、発生する熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れたものとなる。

請求の範囲

1. 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用
5 フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記接着剤層の熱膨張率 α_L と、前記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

10

2. 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用
フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

- 15 前記接着剤層のヤング率が、前記多孔質セラミック部材のヤング率の60%以下であり、

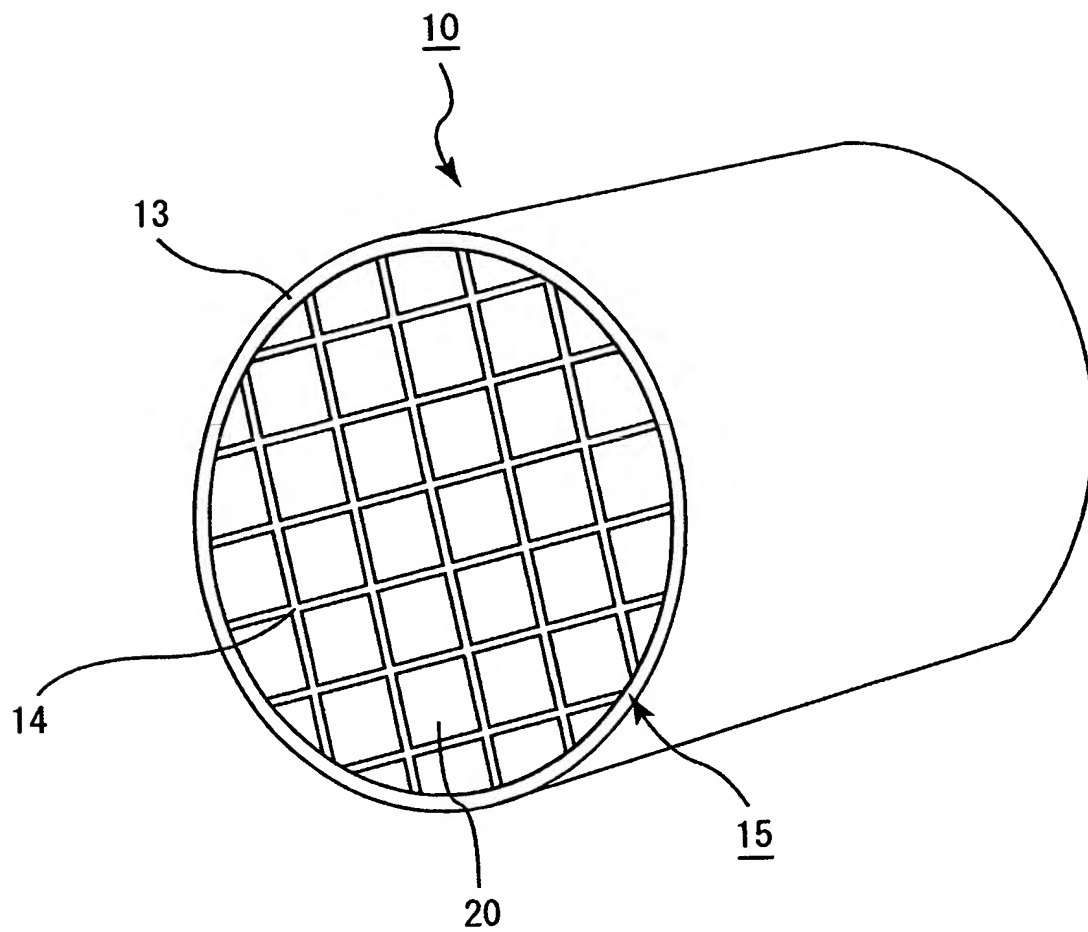
前記接着剤層の熱膨張率 α_L と、前記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01 < (\alpha_L - \alpha_F) / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

20

3. 触媒が担持されていることを特徴とする請求の範囲第1又は2項に記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

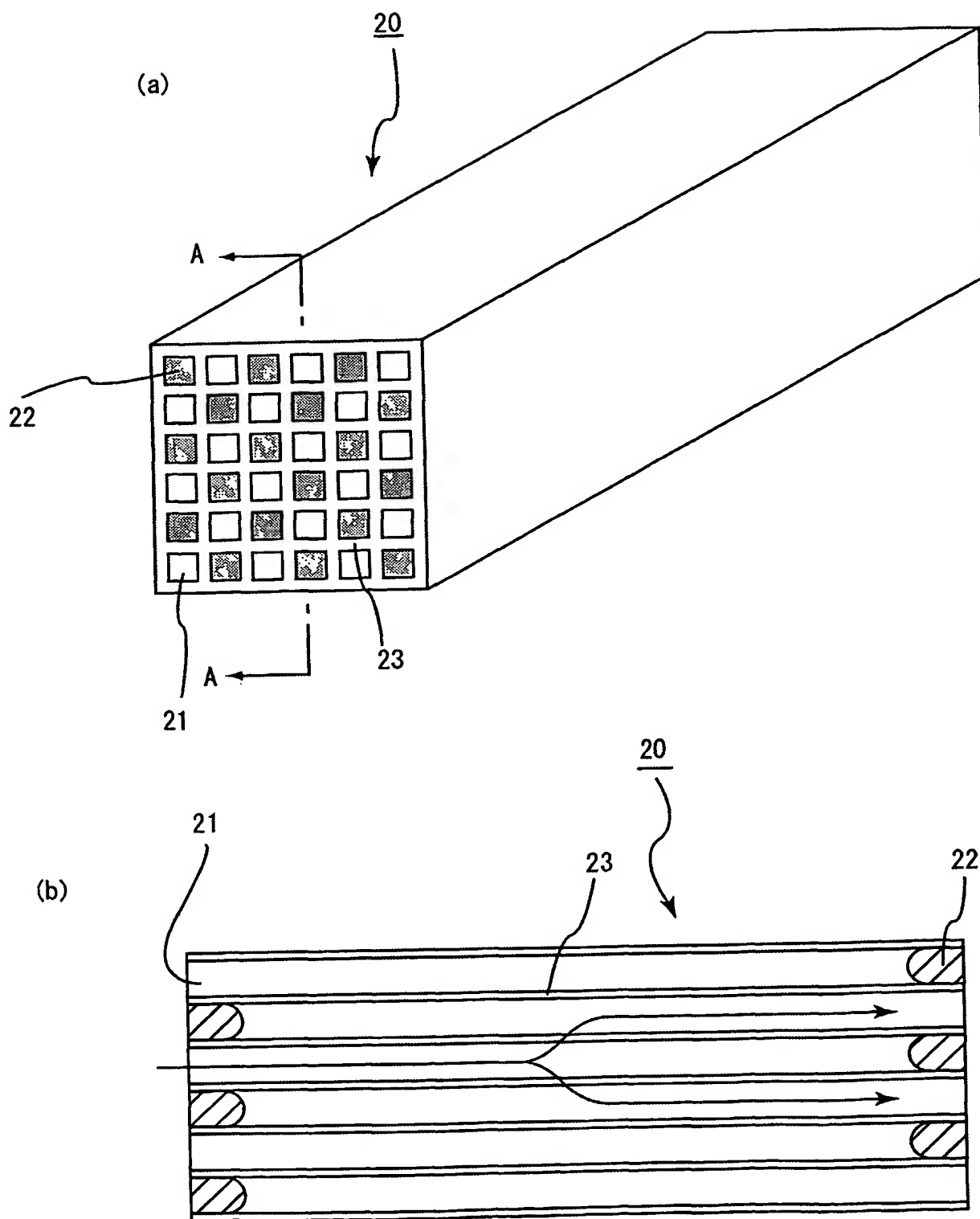
1/4

図1



2/4

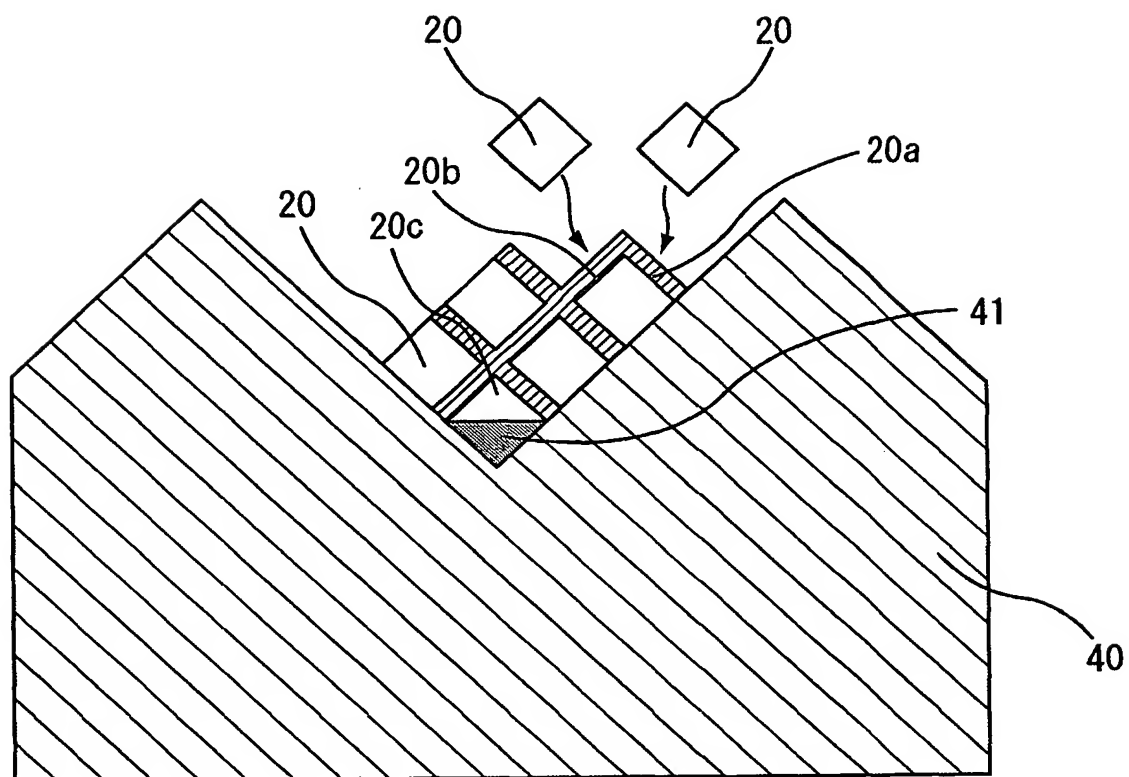
図2



A-A線断面図

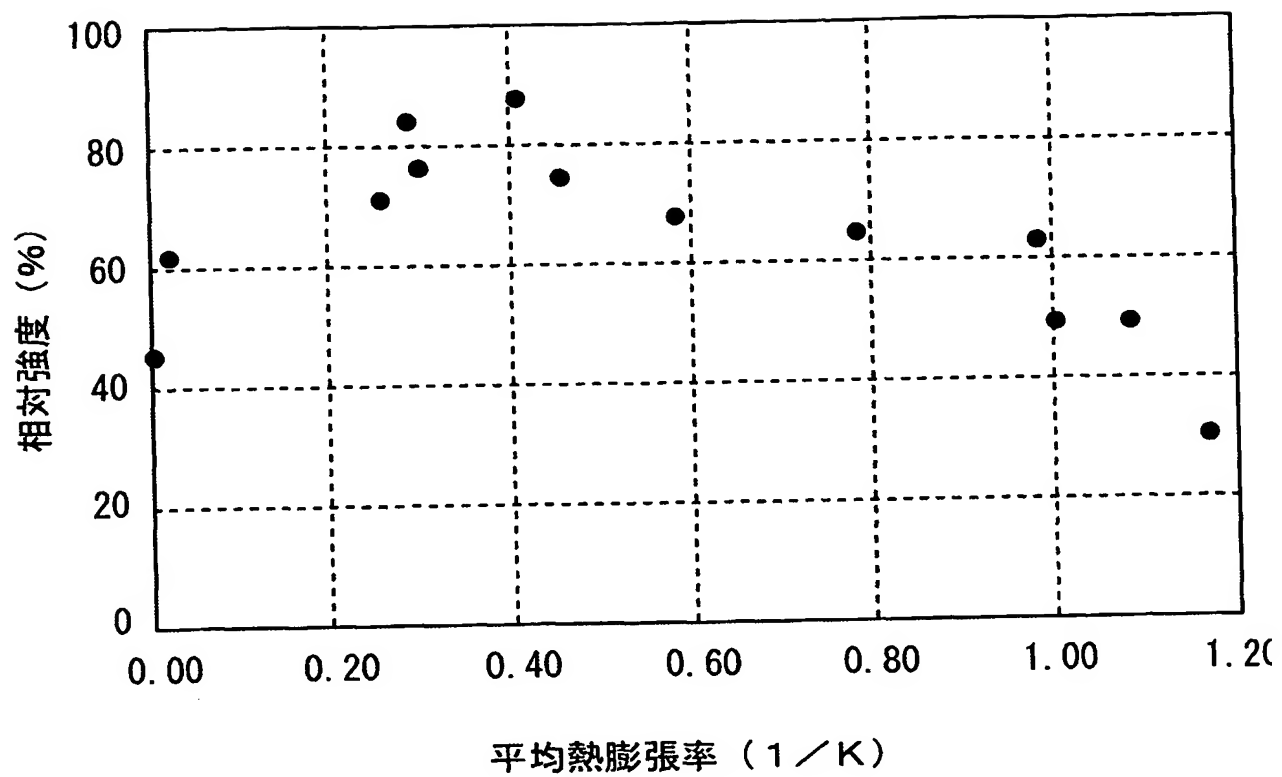
3/4

图 3



4/4

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/01152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01J35/04, B01D46/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-98936 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. No. [0045] (Family: none)	1-3
A	EP 0965735 A (NGK INSULATORS, LTD.), 22 December, 1999 (22.12.99), Column 1 & JP 2000-809 A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2003 (22.05.03)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ F01N 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 46/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-98936 A (イビデン株式会社), 200 1. 04. 10, 段落0045 (ファミリーなし)	1-3
A	EP 0965735 A (NGK INSULATORS, LT D.), 1999. 12. 22, 第1欄 & JP 2000-809 A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 05. 03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3 T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355